Eingesendete Abhandlungen.

Über die Constitution der organischen Verbindungen.

Von Dr. Fr. Rochleder.

I. ABTHEILUNG.

Die Ansichten der Chemiker über die Constitution der organischen Verbindungen weichen wesentlich von einander ab. Die Radicaltheorie von Berzelius und Liebig, die Substitutionstheorie von Dumas, die Kerntheorie von Laurent betrachten nach drei verschiedenen, einander mehr oder weniger wiederstreitenden Weisen die Zusammensetzung der organischen Substanzen. Nachdem diese drei Theorien von ausgezeichneten Forschern aufgestellt wurden, nachdem Kolbe, Gerhardt u. A. schätzbare Bemerkungen über die Constitution der organischen Materien geliefert haben, dürfte es eine überflüssige und unfruchtbare Arbeit scheinen, über diesen Gegenstand weiter ein Wort zu verlieren.

Die erste Veranlassung zu der Abfassung folgender Zeilen gab der Umstand, dass in manchen Lehrbüchern der Chemie mit Hülfe von Witzen, die bei wissenschaftlichen Erörterungen keinen Platz finden sollten, die eine oder andere Theorie lächerlich zu machen versucht wird, um die vom Verfasser adoptirte in ein besseres Licht zu stellen, während in der Mehrzahl dieser Bücher kein System befolgt und dadurch dem Leser jede bequeme Übersicht zur Unmöglichkeit gemacht wird. Wenn man in ein und demselben Buche das Acetyl = $C_4 H_3$ als Radical der Essigsäure und einige Seiten weiter das Benzoyl = $C_{14} H_5 O_2$ als Radical der Benzoësäure aufgeführt findet, und dergleichen Inconsequenzen mehr, so muss man Jeden bedauern, dem der Zufall einen derartigen Wegweiser im Gebiete der Wissenschaft zugesellt hat.

Ich will mich mit wenigen Worten darüber rechtfertigen, dass ich es unternahm, die in den folgenden Blättern niedergelegten Betrachtungen zu veröffentlichen.

Es ist gewiss, dass keine der obengenannten Theorien ein blosses Spiel der Phantasie sei, dass sie alle Wahrheiten enthalten, wesshalb keine derselben durch die Anderen beseitigt wurde. Ich glaube daher, dass es kein unnützes Geschäft sei, diese Theorien, wo

möglich in eine Einzige zu verschmelzen. Wenn daher in der Folge oft die Ansichten Anderer ihren Platz gefunden haben und wenige neue darunter anzutreffen sein werden, so glaube ich, dass dieses dem gemachten Versuche nicht nachtheilig gedeutet werden wird. Ich hege die Überzeugung, dass eben das Verdienstliche dieser Arbeit, wenn ihr überhaupt ein Verdienst zukommt, darin besteht, dass sie nicht drei oder mehreren schon bestehenden Ansichten, eine weitere Ansicht zufügt und sie durch Beweise zu stützen sucht, sondern die oft nur scheinbaren Widersprüche zwischen den bestehenden Ansichten zu vermitteln und zu beseitigen strebt.

Der scheinbar gerechteste Vorwurf, welcher der Radicaltheorie gemacht wurde, ist der, dass sie die Existenz einer grossen Anzahl hypothetischer Verbindungen annehme, von Verbindungen, die nie dargestellt wurden, die in isolirtem Zustande Niemand kennt. Dieser Einwurf kann die Existenz des Cyan von Gay-Lussac, des Kakodyl von Bunsen, der metallhältigen Radicale von Frankland und Löwig nicht beseitigen. Wäre aber die Existenz nur eines Radicales einmal bewiesen, so wäre dadurch die Wahrheit der Lehre von Radicalen festgestellt. Dennoch hat der erwähnte Einwurf etwas Wahres an sich. Es wurden von den Anhängern der Radicaltheorie in vielen Verbindungen Radicale angenommen, die nicht darin existiren, folglich nie daraus dargestellt werden können. Dies sind Fehler und Irrthümer von Einzelnen ausgehend, die zeigen, wie behutsam man bei derlei Speculationen zu Werke gehen müsse, aber wenn diese Irrthümer noch unendlich mehrere an Zahl wären, sie würden den Satz: „Es gibt Radicale" nie umstossen können.

Über die mögliche Zusammensetzung der Radicale, waren die Anhänger der Radicaltheorie von jeher uneinig. Ob es sauerstoffhaltige Radicale gebe oder nicht, ob ein Radical Chlor enthalten könne oder nicht, darüber wurden die entgegengesetzten Meinungen aufgestellt, bestritten und vertheidiget. Aber auch diese Frage ist durch den Versuch entschieden. Nimmt man in der Essigsäure was immer für ein Radical an, Acetyl $= C_4\ H_2$ oder $= C_4\ H_3\ O_2$, oder lässt man Methyl $= C_2\ H_3$, gepaart mit einem Doppel-Atom Kohlenstoff als Radical der Essigsäure gelten, das Radical enthält stets eine gewisse Anzahl Äquivalente Wasserstoff. Die Essigsäure geht durch Einwirkung von Chlor unter Mitwirkung des Lichtes in Chloressigsäure über. Diese Chloressigsäure muss ein chlorhaltiges Radical enthalten, es wäre

sonst unbegreiflich, wie daraus durch Wasserstoff im Momente seiner Abscheidung die Essigsäure regenerirt werden könnte. Den schönsten Beweis für die Existenz von chlorhaltigen Radicalen hat Kolbe in seiner Untersuchung über das Verhalten der Chlorkohlen unter schwefeliger Säure gegen Wasserstoff in *statu nascenti* geliefert (wobei die Verbindung $C_2 Cl_3, S_2 O_5$ in $C_2 HCl_2, S_2 O_5$ dann in $C_2 H_2 Cl, S_2 O_5$, endlich in $C_2 H_3 S_2 O_5$ übergeht). Diesen Thatsachen gegenüber müssen wir zugeben: dass aus einem Radicale (Stammradical) abgeleitete Radicale entstehen können, in dem ein oder mehrere Äquivalente Wasserstoff im Stammradical durch andere einfache Körper ersetzt werden.

Hieraus folgen unmittelbar zwei Sätze. Erstens: Da Radicale existiren und da ein oder mehrere Äquivalente Wasserstoff in diesen Radicalen durch andere einfache Körper ersetzt werden können, so muss dieser Wasserstoff im Stammradicale auch durch Radicale vertretbar sein. Um bei dem früher gewählten Beispiele zu bleiben, wollen wir das Methyl $C_2 \begin{cases} H \\ H \\ H \end{cases}$ betrachten. Wenn im Methyl ein Äquivalent Wasserstoff durch Chlor vertreten werden kann, so muss es auch durch Phenyl $= C_{12} H_5$ vertretbar sein, es muss ein abgeleitetes Radical $C_2 \begin{cases} C_{12} H_5 \\ H \\ H \end{cases}$ (oder $C_{14} H_7$) existiren, oder hervorgebracht werden können, nachdem es ein Methyl $= C_2 H_3$ und ein Phenyl $= C_{12} H_5$ gibt.

Die abgeleiteten Radicale werden daher von zweierlei Art sein: abgeleitete Radicale, entstanden aus einem Stammradical durch Substitution des Wasserstoffes in demselben durch einfache Körper, oder abgeleitete Radicale, gebildet durch Substitution des Wasserstoffes im Stammradical durch Radicale. Zweitens: Wenn nicht geleugnet werden kann, dass in einem Radicale R ein Äquivalent Wasserstoff durch ein Äquivalent eines einfachen Körpers oder ein Äquivalent eines Radicales R' vertreten werden könne, so muss man nothwendig zugeben, dass ein Äquivalent Wasserstoff in dem Radicale R durch ein Äquivalent R vertretbar sei. Um das einmal gewählte Beispiel beizubehalten, muss im Methyl $= C_2 \begin{cases} H \\ H \\ H \end{cases}$ ein Äquivalent Wasserstoff ebenso wie durch Chlor oder Phenyl auch durch Methyl ersetzbar sein. Es würde dadurch ein Radical $C_2 \begin{cases} C_2 H_3 \\ H \\ H \end{cases}$

(= $C_4\,H_5$) entstehen, wie durch Chlor ein Radical = $C_2\left\{\begin{matrix}Cl\\H\\H\end{matrix}\right.$ durch Phenyl ein zweites Radical $C_2\left\{\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\\H\end{matrix}\right.$ hervorgebracht wurde.

Es ist klar, dass die chemische Natur eines Stammradicals durch das Eintreten einfacher Körper oder Radicale an die Stelle des Wasserstoffes verändert werden muss. Gesetzt den Fall, ein Radial würde, wie das Methyl, seiner chemischen Natur nach eine gewisse Ähnlichkeit mit einem Metalle haben, so wird ein abgeleitetes Radical, wo mehrere Äquivalente Wasserstoff des Methyls durch einen elektronegativen Körper, z. B. Sauerstoff, vertreten sind, nicht mehr die Natur eines Metalles besitzen, sondern die des Chlors, des Broms u. s. w. Während das Methyl = $C_2\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right.$ sich mit einem Äquivalente Sauerstoff zu einem Körper vereinigt, der mit Wasser oder Säuren Verbindungen gibt, die in ihrem chemischen Charakter mit dem Kalihydrat oder einem Kalisalze übereinkommen, wird ein abgeleitetes Radical, das an der Stelle zweier Äquivalente Wasserstoff zwei Äquivalente Sauerstoff enthält, sich mit einem Äquivalente Sauerstoff zu einem Körper vereinigen, der die Natur einer Säure besitzt, wie sich z. B. Chlor mit einem Äquivalente Sauerstoff zu unterchloriger Säure verbindet.

$C_2\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}O$ ist daher ein Analogon des KO, eine salzfähige Base und seine Verbindung mit Wasser $C_2\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}O + HO$ entspricht dem KO, HO, während $C_2\left\{\begin{matrix}H\\O\\O\end{matrix}\right\}O + HO$ eine Säure ist. Während $C_2\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right.$ dem Kalium in seinem chemischen Charakter ähnlich ist, besitzt $C_2\left\{\begin{matrix}H\\O\\O\end{matrix}\right\}$ den Charakter eines Salzbilders mehr als den eines Metalles.

Werden im Methyl zwei Äquivalente Wasserstoff durch Chlor ersetzt, in einem andern Äquivalente Methyl zwei Äquivalente durch Sauerstoff, so werden beide abgeleitete Radicale nicht mehr den ursprünglichen Charakter des Methyls an sich tragen, sie werden aber auch beide unter einander in dieser Beziehung Verschiedenheiten darbieten, eben weil Chlor und Sauerstoff in dieser Hinsicht von einander abweichen.

Es versteht sich wohl von selbst, dass der chemische Charakter eines Stammradicals um so weniger verändert wird, je weniger der den Wasserstoff substituirende

Körper in seiner chemischen Natur von dem Wasserstoff verschieden ist. Die geringste Änderung wird in dieser Beziehung ein Radical erleiden, vorausgesetzt, dass es ein elektropositives ist, wenn dasselbe Radical an der Stelle des Wasserstoffes eintritt. Das abgeleitete Radical $C_2 \begin{cases} C_2 H_3 \\ H \\ H \end{cases}$ wird dem Stammradical $C_2 \begin{cases} H \\ H \\ H \end{cases}$ unendlich mehr ähnlich sein, in allen chemischen Verhältnissen, als ein anderes abgeleitetes Radical, in dem ein Äquivalent Wasserstoff durch Cl oder $C_{12} H_5$ und so weiter ersetzt ist.

Es werden, mit anderen Worten, sich natürliche Familien von chemischen Verbindungen bilden, wenn in einem Stammradicale die Wasserstoff-Äquivalente durch dasselbe Radical ersetzt werden, und diese abgeleiteten Radicale, so wie das Stammradical sich mit einfachen oder zusammengesetzten Körpern zu Doppelverbindungen vereinigen.

Wenn aus einem Stammradical abgeleitete Radicale entstehen können, indem an die Stelle des Wasserstoffes äquivalente Mengen von Elementen oder Radicalen treten, so wird man zugeben müssen, dass in einem Radicale, welches in ein Stammradical als Vertreter von Wasserstoff eingegangen ist, ebenfalls der Wasserstoff durch Elemente oder Radicale substituirt werden könne.

Die so entstehenden Radicale wären abgeleitete Radicale der zweiten Ordnung.

Ich halte es für überflüssig zu beweisen, dass es in der Natur des Begriffes Radical liege, dass auch bei den abgeleiteten Radicalen der zweiten Ordnung eine Substitution des Wasserstoffes in den eingetretenen Radicalen durch Elemente oder Radicale möglich sein müsse, wodurch Radicale der dritten Ordnung entstehen müssen, aus diesen auf gleiche Weise abgeleitete Radicale der vierten Ordnung und so fort.

Es gibt, wie die Erfahrung zeigt, Verbindungen, welche eine gewisse Stabilität zeigen, die weder einer Selbstentmischung fähig sind, noch sich in andere isomere oder polymere Verbindungen umwandeln, die in Berührung mit indifferenten Verbindungen, durch diese keine Veränderung erleiden. Dagegen gibt es andere Verbindungen, denen diese Stabilität nicht zukommt. Diese verwandeln sich,

sich selbst überlassen, oder in Berührung mit anderen Körpern, in verschiedene isomere oder polymere Verbindungen, sie geben oft zahlreiche Verbindungen, wenn sie sich mit Wasser oder anderen indifferenten Körpern in Berührung befinden, die auf die stabileren Verbindungen ohne Einfluss sind.

Die Stabilität der einen, sowie die Unbeständigkeit der andern Classe von Körpern muss einen Grund haben. Indem man sich über diese Erscheinungen Rechenschaft zu geben versuchte, wurde der Satz aufgestellt: Je complexer die Zusammensetzung eines organischen Körpers ist, desto weniger fest sind die Elemente in demselben an einander gebunden, desto weniger widersteht er der Einwirkung von aussen, desto mehr Neigung besitzt er, in mehrere minder complexe Atome zu zerfallen, die eben desshalb stabiler wären, weil ihre Zusammensetzung minder complex ist. Dieser Satz, der, in dieser Allgemeinheit gegeben, entschieden falsch ist, wäre nie ausgesprochen worden, wenn man nicht die sogenannten Proteinkörper, als Prototyp hochzusammengesetzter Körper, vor Augen gehabt hätte. Es gibt kaum Körper von minder complexer Zusammensetzung als das Cyan, den Cyanwasserstoff und die Cyansäure, und dennoch sind sie ein wahres Muster von Körpern, denen alle Stabilität abgeht. Die Cyanursäure hat ein drei Mal so grosses Atomgewicht als die Cyansäure und dennoch ist sie unendlich beständiger, als diese. Das Paracyan ist ungleich beständiger als Cyan, obwohl sein Atomgewicht grösser ist, als das des Letzteren. Der Aldehyd (der Essigsäurereihe) ist ein unbeständiger Körper; wohl verwahrt vor der Berührung mit anderen Körpern, in einer Glasröhre eingeschmolzen, setzt er sich zu Elaldehyd und Metaldehyd um und doch ist seine Zusammensetzung minder complex als die des stabilen Alkohols, aus dem er entsteht oder der Essigsäure, in die er, mit Sauerstoff in Berührung, übergeht, nicht zu gedenken anderer stabilerer Verbindungen, die ein zwanzig Mal grösseres Atomgewicht besitzen. Es gibt kaum eine Substanz von grösserer Stabilität als das Naphtalin, in welchem fünfmal so viel Äquivalente Kohlenstoff als im Aldehyd und mehr Äquivalente Wasserstoff, als Sauerstoff- und Wasserstoff-Äquivalente zusammengenommen im Aldehyd enthalten sind. So gross die Anzahl der Äquivalente in der Cerotinsäure ist, so hat diese keine Neigung zur Selbstentmischung, oder zur Zersetzung, in Berührung mit Wasser oder indifferenten Körpern überhaupt. — Alle Chemiker sind darüber einig,

dass Aldehyd, Bittermandelöl und salicylige Säure einer Classe von Körpern angehören. Die Stabilität nimmt hier mit dem Atomgewichte zu, nicht ab. Die salicylige Säure hat das höchste Atomgewicht und die grösste Stabilität, der Aldehyd die geringste Stabilität und das kleinste Atomgewicht unter diesen drei Verbindungen.

Wenn daher bei einigen hochzusammengesetzten Körpern, z. B. den sogenannten Proteinverbindungen Mangel an Stabilität vorhanden ist, so muss dies in etwas Anderem, als in der complexen Zusammensetzung seinen Grund haben, wäre diese die Ursache, so müssten alle complexen Verbindungen wandelbar, alle nicht complexen stabil sein, was der Erfahrung geradezu widerspricht.

Ich will den Versuch wagen, den Mangel an Stabilität bei manchen complexen so wie bei manchen einfacheren Verbindungen auf eine andere Art zu erklären, als dies bis jetzt geschehen ist. Denken wir uns einen Würfel aus Backsteinen aufgeführt, so wird er Einwirkungen von aussen einen gewissen Widerstand entgegensetzen und nicht in sich selbst zusammenstürzen, das heisst, er wird eine gewisse Festigkeit oder Stabilität besitzen. Nehmen wir einen Backstein aus dem Würfel heraus und setzen an dessen Stelle ein gleich grosses, gleichgestaltetes Stück Granit, Porphyr oder Eisen hinein, so wird die Widerstandsfähigkeit gegen aussen an dem Würfel nicht wesentlich verändert erscheinen, er wird nicht in sich selbst zusammenstürzen, er wird im Wesentlichen seine Stabilität bewahrt haben. Dasselbe wird stattfinden, wenn wir zwei Backsteine herausnehmen und an die Stelle des Einen Porphyr, an die Stelle des Anderen Eisen einsetzen. Nehmen wir aber einige Backsteine heraus, ohne etwas an deren Stelle zu setzen, so wird der Würfel an Festigkeit oder Stabilität verloren haben. Ganz so verhalten sich die organischen Körper. Nehmen wir aus Alkohol zwei Äquivalente Wasserstoff heraus und ersetzen wir sie durch zwei Äquivalente Sauerstoff, so erhalten wir Essigsäure, eine Verbindung, die ebenso stabil ist, wie der Alkohol selbst. Nehmen wir aus dem Alkohol zwei Äquivalente Wasserstoff weg, ohne an ihre Stelle etwas Anderes zu setzen, so erhalten wir Aldehyd, einen Körper, der nicht die Stabilität des Alkohols oder der Essigsäure besitzt. Dass er nicht stabil ist, daran sind die Lücken Schuld, werden diese durch Sauerstoff ausgefüllt, so wird er stabil. Je grösser der Würfel aus Backsteinen ist, das heisst, je grösser die Zahl der Backsteine ist, aus denen er aufgerichtet wurde, desto

weniger wird seine Festigkeit durch das Herausnehmen von zwei Backsteinen beeinträchtigt werden. *Je grösser die Anzahl der Äquivalente in einem Atome eines Körpers ist, desto weniger wird seine Stabilität durch das Herausnehmen zweier Äquivalente, durch das Entstehen zweier Atomlücken Abbruch erleiden. Je grösser die Anzahl der Lücken, gegen die Anzahl der Äquivalente eines Körpers gehalten ist, desto unbeständiger und wandelbarer, desto weniger stabil wird die Substanz erscheinen.* Im Aldehyd verhält sich die Zahl der Lücken zur Zahl der Äquivalente, wie 2 : 10 oder 1 : 5; im Bittermandelöl wie 2 : 22 oder 1 : 11; in der salicyliger Säure wie 2 : 24 oder 1 : 12. Daher ist der Aldehyd der wenigst stabile, die salicylige Säure der stabilste unter diesen drei Körpern. Wir werden später zeigen, dass im Cyan sechs Atomlücken vorhanden sind, von deren Vorhandensein seine Unbeständigkeit herrührt, so zwar, dass seine Stabilität in dem Masse zunimmt als die Zahl dieser Lücken durch verschiedene Körper, die in dieselben eintreten und sie ausfüllen, vermindert wird.

Tritt eine lückenhafte Verbindung mit einer anderen Verbindung zu einer Verbindung höherer Ordnung zusammen, so muss sie dadurch stabiler werden; denn die Verwandtschaft der beiden Verbinbindungen zu einander hält die Atome in ihrer Stellung fest, abgesehen davon, dass die Stabilität schon dadurch vermehrt werden muss, dass die Zahl der Lücken im Verhältnisse zur Zahl der Äquivalente vermindert worden ist. Der Würfel aus Backsteinen wird trotz einiger Lücken nicht zusammenstürzen, wenn er durch Klammern und Bänder an andere Würfel gebunden worden ist.

Dass lückenhafte Radicale im isolirten Zustande existiren können, beweiset die Existenz des Cyan, dass jedoch ihre Isolirung mit grösseren Schwierigkeiten verbunden sein wird, als die Abscheidung von anderen, nicht lückenhaften Radicalen, versteht sich wohl von selbst.

Die Anwendung der hier dargelegten Principien lässt sich durch die Schreibweise anschaulich machen, und ich will hier in zwei Tabellen einige allgemein bekannte Verbindungen als Beispiele folgen lassen. Die Lücke, welche durch Austreten eines Äquivalentes eines Elementes entsteht, ist durch das Zeichen □ ausgedrückt.



Tabelle I.

$C_2\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right. = C_2H_3$. Methyl.	$C_2\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\} O = C_2H_3O$. Methyloxyd.	$C_2\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\} O + HO = C_2H_4O_2$. Holzgeist.
$C_2\left\{\begin{matrix}H\\O\\O\end{matrix}\right. = C_2H_1O_2$. Formyl.		$C_2\left\{\begin{matrix}H\\O\\O\end{matrix}\right\} O + HO = C_2H_2O_4$. Ameisensäure.
$C_2\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\H\\H\end{matrix}\right. = C_4H_5$. Aethyl.	$C_2\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\H\\H\end{matrix}\right\} O = C_4H_5O$. Äther.	$C_2\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\H\\H\end{matrix}\right\} O + HO = C_4H_6O_2$. Weingeist.
$C_2\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\\square\\\square\end{matrix}\right. = C_4H_3\square_2$.		$C_2\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\\square\\\square\end{matrix}\right\} O + HO = C_4H_4\square_2O_2$. Aldehyd.
$C_2\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\O\\O\end{matrix}\right. = C_4H_3O_2$. Acetyl.	$C_2\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\O\\O\end{matrix}\right\} O = C_4H_3O_3$. Essigsäure-Anhydrid.	$C_2\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\O\\O\end{matrix}\right\} O + HO = C_4H_4O_4$. Essigsäure.
$C_2\left\{\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\\H\end{matrix}\right. = C_{14}H_7$. Benzogenyl.		
$C_2\left\{\begin{matrix}C_{12}H_5\\\square\\\square\end{matrix}\right. = C_{14}H_5\square_2$.		$C_2\left\{\begin{matrix}C_{12}H_5\\\square\\\square\end{matrix}\right\} O + HO = C_{14}H_6\square_2O_2$. Bittermandelöl.
$C_2\left\{\begin{matrix}C_{12}H_5\\O\\O\end{matrix}\right. = C_{14}H_5O_2$. Benzoyl.	$C_2\left\{\begin{matrix}C_{12}H_5\\O\\O\end{matrix}\right\} O = C_{14}H_5O_3$. Benzoësäure-Anhydrid.	$C_2\left\{\begin{matrix}C_{12}H_5\\O\\O\end{matrix}\right\} O + HO = C_{14}H_6O_4$. Benzoësäure.
$C_2\left\{\begin{matrix}C_2\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\H\\H\end{matrix}\right.\\H\\H\end{matrix}\right. = C_6H_7$. Propyl.		$C_2\left\{\begin{matrix}C_2\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\H\\H\end{matrix}\right.\\H\\H\end{matrix}\right\} O + HO = C_6H_8O_2$. Propyl-Alkohol.
$C_2\left\{\begin{matrix}C_2\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\H\\H\end{matrix}\right.\\O\\O\end{matrix}\right. = C_6H_5O_2$. Propionyl.		$C_2\left\{\begin{matrix}C_2\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\H\\H\end{matrix}\right.\\O\\O\end{matrix}\right\} O + HO = C_6H_6O_4$. Propionsäure.
$C_2\left\{\begin{matrix}C_2\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\\square\\\square\end{matrix}\right.\\H\\H\end{matrix}\right. = C_6H_5\square_2$. Allyl.	$C_2\left\{\begin{matrix}C_2\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\\square\\\square\end{matrix}\right.\\H\\H\end{matrix}\right\} O = C_6H_5\square_2O$. Allyloxyd.	
$C_2\left\{\begin{matrix}C_2\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\\square\\\square\end{matrix}\right.\\\square\\\square\end{matrix}\right. = C_6H_3\square_4$.		$C_2\left\{\begin{matrix}C_2\left\{\begin{matrix}C_2H_2\\\square\\\square\end{matrix}\right.\\\square\\\square\end{matrix}\right\} O + HO = C_6H_4\square_4O_2$. Acroleïn.
$C_2\left\{\begin{matrix}C_2\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\\square\\\square\end{matrix}\right.\\O\\O\end{matrix}\right. = C_6H_3\square_2O_2$. Acryl.		$C_2\left\{\begin{matrix}C_2\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\\square\\\square\end{matrix}\right.\\O\\O\end{matrix}\right\} O + HO = C_6H_4\square_2O_4$. Acrylsäure.
$C_2\left\{\begin{matrix}C_2\left\{\begin{matrix}C_2\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\H\\H\end{matrix}\right.\\H\\H\end{matrix}\right.\\H\\H\end{matrix}\right. = C_8H_9$. Valyl.	$C_2\left\{\begin{matrix}C_2\left\{\begin{matrix}C_2\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\H\\H\end{matrix}\right.\\H\\H\end{matrix}\right.\\H\\H\end{matrix}\right\} O = C_8H_9O$. Valyloxyd.	$C_2\left\{\begin{matrix}C_2\left\{\begin{matrix}C_2\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\H\\H\end{matrix}\right.\\H\\H\end{matrix}\right.\\H\\H\end{matrix}\right\} O + HO = C_8H_{10}O_2$. Butteralkohol.
$C_2\left\{\begin{matrix}C_2\left\{\begin{matrix}C_2\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\H\\H\end{matrix}\right.\\H\\H\end{matrix}\right.\\O\\O\end{matrix}\right. = C_8H_7O_2$. Butyl.		$C_2\left\{\begin{matrix}C_2\left\{\begin{matrix}C_2\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\H\\H\end{matrix}\right.\\H\\H\end{matrix}\right.\\O\\O\end{matrix}\right\} O + HO = C_8H_8O_4$. Buttersäure.



Tabelle I.

$$C_2\left\{\begin{matrix} C_2\left\{\begin{matrix} C_2\left\{\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ \square \\ \square \end{matrix}\right. \\ H \\ H \end{matrix}\right. \\ H \\ H \end{matrix}\right. = C_{18}H_9\square_2.$$
Cinnagenyl.

$$C_2\left\{\begin{matrix} C_3\left\{\begin{matrix} C_2\left\{\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ \square \\ \square \end{matrix}\right. \\ H \\ H \end{matrix}\right. \\ H \\ H \end{matrix}\right\} O + HO = C_{18}H_{10}\square_2 O_2.$$
Styron.

$$C_2\left\{\begin{matrix} C_2\left\{\begin{matrix} C_2\left\{\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ \square \\ \square \end{matrix}\right. \\ H \\ H \end{matrix}\right. \\ \square \\ \square \end{matrix}\right. = C_{18}H_7\square_4.$$

$$C_2\left\{\begin{matrix} C_3\left\{\begin{matrix} C_2\left\{\begin{matrix} C_{13}H_5 \\ \square \\ \square \end{matrix}\right. \\ H \\ H \end{matrix}\right. \\ \square \\ \square \end{matrix}\right\} O + HO = C_{18}H_8 O_2.$$
Cinnamylwasserstoff.

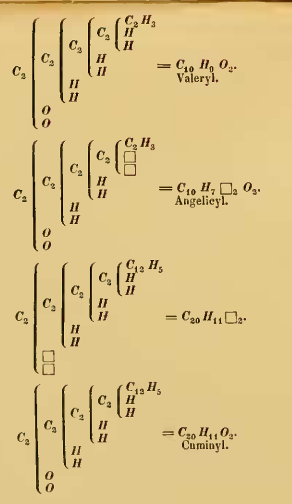
$$C_3\left\{\begin{matrix} C_3\left\{\begin{matrix} C_2\left\{\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ \square \\ \square \end{matrix}\right. \\ H \\ H \end{matrix}\right. \\ O \\ O \end{matrix}\right. = C_{18}H_7\square_2 O_2.$$
Cinnamyl.

$$C_2\left\{\begin{matrix} C_2\left\{\begin{matrix} C_2\left\{\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ \square \\ \square \end{matrix}\right. \\ H \\ H \end{matrix}\right. \\ O \\ O \end{matrix}\right\} O + HO = C_{18}H_8 O_4.$$
Zimmtsäure.

$$C_2\left\{\begin{matrix} C_2\left\{\begin{matrix} C_3\left\{\begin{matrix} C_2\left\{\begin{matrix} C_2H_3 \\ H \\ H \end{matrix}\right. \\ H \\ H \end{matrix}\right. \\ H \\ H \end{matrix}\right. \\ H \\ H \end{matrix}\right. = C_{10}H_{11}.$$
Amyl.

$$C_2\left\{\begin{matrix} C_2\left\{\begin{matrix} C_3\left\{\begin{matrix} C_2\left\{\begin{matrix} C_3H_3 \\ H \\ H \end{matrix}\right. \\ H \\ H \end{matrix}\right. \\ H \\ H \end{matrix}\right. \\ H \\ H \end{matrix}\right\} O = C_{10}H_{41}O.$$
Amyloxyd.

$$C_2\left\{\begin{matrix} C_2\left\{\begin{matrix} C_2\left\{\begin{matrix} C_2\left\{\begin{matrix} C_2H_3 \\ H \\ H \end{matrix}\right. \\ H \\ H \end{matrix}\right. \\ H \\ H \end{matrix}\right. \\ H \\ H \end{matrix}\right\} O + HO = C_{10}H_{12}O_2.$$
Kartoffelfuselöl.



$$C_3\left\{\begin{matrix} C_2\left\{\begin{matrix} C_3\left\{\begin{matrix} C_3\left\{\begin{matrix} C_2H_3 \\ H \\ H \end{matrix}\right. \\ H \\ H \end{matrix}\right. \\ H \\ H \end{matrix}\right. \\ O \\ O \end{matrix}\right. = C_{10}H_9O_2.$$
Valeryl.

$$C_2\left\{\begin{matrix} C_2\left\{\begin{matrix} C_3\left\{\begin{matrix} C_2\left\{\begin{matrix} C_2H_3 \\ H \\ H \end{matrix}\right. \\ H \\ H \end{matrix}\right. \\ H \\ H \end{matrix}\right. \\ O \\ O \end{matrix}\right\} O + HO = C_{10}H_{10}O_4.$$
Valeriansäure.

$$C_2\left\{\begin{matrix} C_2\left\{\begin{matrix} C_2\left\{\begin{matrix} C_3\left\{\begin{matrix} C_2H_3 \\ \square \\ \square \end{matrix}\right. \\ H \\ H \end{matrix}\right. \\ H \\ H \end{matrix}\right. \\ O \\ O \end{matrix}\right. = C_{10}H_7\square_2 O_3.$$
Angelicyl.

$$C_2\left\{\begin{matrix} C_2\left\{\begin{matrix} C_2\left\{\begin{matrix} C_3\left\{\begin{matrix} C_2H_3 \\ \square \\ \square \end{matrix}\right. \\ H \\ H \end{matrix}\right. \\ H \\ H \end{matrix}\right. \\ O \\ O \end{matrix}\right\} O + HO = C_{10}H_8O_4.$$
Angelicasäure.

$$C_2\left\{\begin{matrix} C_3\left\{\begin{matrix} C_2\left\{\begin{matrix} C_2\left\{\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ H \\ H \end{matrix}\right. \\ H \\ H \end{matrix}\right. \\ H \\ H \end{matrix}\right. \\ \square \\ \square \end{matrix}\right. = C_{20}H_{11}\square_2.$$

$$C_3\left\{\begin{matrix} C_2\left\{\begin{matrix} C_3\left\{\begin{matrix} C_2\left\{\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ H \\ H \end{matrix}\right. \\ H \\ H \end{matrix}\right. \\ H \\ H \end{matrix}\right. \\ \square \\ \square \end{matrix}\right\} O + HO = C_{20}H_{12}\square_2 O_2.$$
Cuminol.

$$C_2\left\{\begin{matrix} C_3\left\{\begin{matrix} C_2\left\{\begin{matrix} C_2\left\{\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ H \\ H \end{matrix}\right. \\ H \\ H \end{matrix}\right. \\ H \\ H \end{matrix}\right. \\ O \\ O \end{matrix}\right. = C_{20}H_{11}O_2.$$
Cuminyl.

$$C_2\left\{\begin{matrix} C_2\left\{\begin{matrix} C_2\left\{\begin{matrix} C_2\left\{\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ H \\ H \end{matrix}\right. \\ H \\ H \end{matrix}\right. \\ H \\ H \end{matrix}\right. \\ O \\ O \end{matrix}\right\} O + HO = C_{20}H_{12}O_4.$$
Cuminsäure.

Indem ich die Zusammensetzung dieser Verbindungen in dieser Weise ausgedrückt habe, war es keineswegs meine Absicht, an die Stelle der bisher gebräuchlichen Formeln neue Formeln zu setzen, sondern nur mein Bestreben, die Stellung der Atome in diesen Verbindungen zu versinnlichen, was durch diese Schreibweise kürzer als durch Worte auszuführen möglich ist.

Ich habe in dieser Tabelle die Formel des Äthers als Oxyd des Methyls, die des Holzgeistes, als Hydrat dieses Oxydes hingestellt, ich habe die Säuren als Sauerstoffsäuren betrachtet. Es ist bekannt, dass die Formeln des Methyloxydes und Äthyloxydes, den Versuchen von Williamson zufolge, von Gerhardt verdoppelt wurden, dass viele Chemiker die organischen Säuren als Wasserstoffsäuren betrachten, dass Manche in den Alkoholen andere Radicale annehmen, als in den Äthern, dass ferner von mehreren Chemikern die Äther als Monohydrate, die Alkohole als Bihydrate von Kohlenwasserstoffen angesehen werden, dass Gerhardt die Formeln der sogenannten Anhydride, oder wasserfreien Säuren, doppelt so gross annimmt, als ich es hier gethan habe. Dass ich diesen verschiedenen Ansichten nicht gefolgt bin, muss ich zu rechtfertigen bemüht sein. Der fünffach Chlorphosphor $PCl_2 Cl_3$ mit zwei Äquivalenten Wasser in Berührung gebracht, gibt zwei Äquivalente Salzsäure und ein Äquivalent $PO_2 Cl_3$. (Wurtz.) — Wird Alkohol mit fünffach Chlorphosphor behandelt, so entsteht Chloräthyl, Salzsäure und Chlorphosphoryl; Äther mit fünffach Chlorphosphor in Berührung, verändert sich nicht. (Cahours.) — Wird das Hydrat der Essigsäure mit fünffach Chlorphosphor behandelt, so bildet sich Chloracetil, Salzsäure und Chlorphosphoryl; wird eine zweibasische Säure, z. B. Bernsteinsäure mit fünffach Chlorphosphor in Contact gebracht, so entsteht, wenn gleiche Atomen von beiden Körpern auf einander einwirken, wasserfreie Bernsteinsäure, Salzsäure und Chlorphosphoryl; wenn auf ein Atom Bernsteinsäure zwei Atome oder Äquivalente fünffach Chlorphosphor wirken, werden Chlorsuccinyl. Salzsäure und Chlorphosphoryl hervorgebracht (Gerhardt.)

Diese Reactionen, deren Studium insbesondere von Gerhardt mit so schönem Erfolge studirt wurden, scheinen der beste Beweis für die von mir adoptirte Anschauungsweise zu sein, dafür, dass die Äther Oxyde von Radicalen und die Alkohole Hydrate dieser Oxyde

seien, dass die organischen Säuren Hydratwasser enthalten, folglich keine Wasserstoffsäuren sein können.

Es lässt sich in der That nicht begreifen, warum Alkohol sich mit fünffach Chlorphosphor in Chloräthyl, Salzsäure und Chlorphosphoryl zersetzt, während Äther dadurch nicht verändert wird, wenn man nicht den Äther als ein wasserfreies Oxyd und den Alkohol als dessen Hydrat ansieht. Schon Cahours hat auf diesen Umstand aufmerksam gemacht. Würde der Äther $C_4 H_4 + HO$ sein, so müsste er durch fünffach Chlorphosphor zersetzt werden in Chlorphosphoryl, Salzsäure und $C_4 H_4 Cl$, was nicht der Fall ist, wäre Alkohol $C_4 H_4 + 2HO$, müsste er mit einem Äquivalent fünffach Chlorphosphor: $C_4 H_4$, Salzsäure und Chlorphosphoryl liefern, er gibt aber $C_4 H_5 Cl, Cl H$ und $P O_2 Cl_3$. Wäre, wie Berzelius meinte, Alkohol $= C_2 H_3, O$, so könnte er ebenso wenig als der Äther von Chlorphosphor angegriffen werden. Wäre die wasserhältige Essigsäure nicht $C_4 H_3 O_3 + HO$, so würde sie sich, mit fünffach Chlorphosphor in Berührung, nicht in $C_4 H_3 O_2 Cl$, Salzsäure und Chlorphosphoryl zersetzen.

Diese Zersetzungen gehen, wie man sieht, bei diesen verschiedenen Stoffen in adäquater Weise vor sich. So viele Sauerstoff- und Wasserstoff-Äquivalente wir als Wasser in einer Verbindung enthalten haben, so viele treten mit fünffach Chlorphosphor in Wechselwirkung. Wäre bloss das Bestreben von zwei Äquivalenten Chlor im Chlorphosphor, mit zwei Äquivalenten Wasserstoff Salzsäure zu bilden und die Verwandtschaft vor $P Cl_3$ zu zwei Äquivalenten Sauerstoff die Ursache der Zersetzung, die der Chlorphosphor bewirkt, so bleibt es unbegreiflich, warum nur der vierte Theil des Wasserstoffs der Essigsäure zu Salzsäure wird, da doch Wasserstoff und Sauerstoff in dieser Säure im Verhältnisse, wie im Wasser enthalten sind. Warum entsteht aus $C_4 H_4 O_4$ und $2PCl_2, Cl_3$ nicht $4ClH$ und $2PO_2Cl_3$ unter Abscheidung von Kohle? — Wie das Verhalten des Äthers zu Chlorphosphor zeigt, zersetzt sich dieser nicht, wenn er mit Substanzen in Berührung kommt, wenn sie Sauerstoff und Wasserstoff enthalten, er zerlegt aber Wasser, gleichgültig ob es in freiem Zustande vorkommt, oder als Hydratwasser in einer Verbindung enthalten ist.

Betrachten wir die Säuren überhaupt als Wasserstoffsäuren, so werden diese Reactionen alle viel complicirter. Setzen wir die Essig-

säure $= C_4 H_3 O_4 + H$, so besteht die Einwirkung des Chlorphosphors darin, dass ein Äquivalent Chlor sich mit dem Wasserstoff ausserhalb des Radicals verbindet; das zweite Äquivalent Chlor tritt aus und bleibt *in suspenso*, zwei Äquivalente Sauerstoff aus dem Radical der Essigsäure treten statt der zwei Äquivalente Chlor in den Chlorphosphor ein, das einstweilen *in suspenso* gebliebene Äquivalent Chlor verbindet sich mit dem neuen Radical. Wir haben somit in der wasserfreien Essigsäure das Radical $C_4 H_3 O_2$ in der wasserhaltigen ein anderes Radical $C_4 H_3 O_4$. — Noch viel verwickelter erscheint die Zurückverwandlung der Chlorverbindungen, die der fünffach Chlorphosphor mit den Säurehydraten erzeugt, in Säurehydrate durch Einfluss des Wassers. Die Benzoësäure $C_{14} H_5 O_4$ gibt mit $PCl_2 Cl_3$ behandelt $C_{14} H_5 O_2 Cl$ und $PO_2 Cl_3$ nebst Salzsäure. Das Chlorbenzoyl $C_{14} H_5 O_2 Cl$ mit Wasser in Berührung gebracht gibt Salzsäure und Benzoësäurehydrat. Wir kennen ähnliche Vorgänge in der unorganischen Chemie in Fülle. Chlormagnesium und Wasser gibt Magnesiumoxyd und Salzsäure, dreifach Chlorantimon und Wasser gibt Salzsäure und Antimonoxyd. Sehen wir die Benzoësäure als Wasserstoffsäure an $= C_{14} H_5 O_4 + H$, das Chlorbenzoyl dagegen als $C_{14} H_5 O_2 + Cl$, so genügt es nicht, anzunehmen, dass in Berührung mit Wasser ein Äquivalent des Letzteren zersetzt werde, dass sein Wasserstoff mit dem Chlor des Chlorbenzoyls Salzsäure gebe, während sein Sauerstoff an die Stelle des Chlors tritt und wasserfreie Benzoësäure erzeugt, die sich mit Wasser wie mit Basen vereinigt, sondern man muss annehmen, dass zwei Äquivalente Wasser sich zersetzen, das erste Äquivalent gibt seinen Wasserstoff an das Chlor ab und sein Sauerstoff tritt an das Radical des Chlorbenzoyls, hierauf zerlegt sich ein zweites Äquivalent Wasser, bloss desswegen in Wasserstoff und Sauerstoff, damit sich dieser Wasserstoff gleich darauf wieder mit dem Sauerstoff und noch 14 Äquivalenten Kohlenstoff, 5 Äquivalenten Wasserstoff und 3 Äquivalenten Sauerstoff vereinige. Wir kennen die wasserfreie Essigsäure und Benzoësäure, wir sehen, dass sie in Berührung mit Wasser sich in Essigsäurehydrat und Benzoësäurehydrat umwandeln, wir langen mit der Annahme eines Radicals in der Essigsäure, im Essigsäurehydrat und Chloracetyl zur Erklärung aller Erscheinungen aus, ebenso bei der Benzoësäure, dem Benzoësäurehydrat und dem Chlorbenzoyl und dennoch will man statt eines Radicals, zwei Radicale, statt einfacher Vorgänge, wie sie die Mineralchemie bietet, compli-

cirte Reactionen herauscalculiren. Oder soll man etwa die Zersetzung von $Sb\ Cl_3$ durch Wasser mit den erwähnten Vorgängen dadurch vereinbar machen, dass man diesen Vorgang durch die Formel $Sb\ Cl_3 + 6HO = 3\,ClH + (Sb\ O_6 + 3H)$ ausdrückt und das Antimonoxydhydrat für die Wasserstoffverbindung eines Radicals $Sb\ O_6$ ausgibt?

Ich halte es für ganz überflüssig, hier alle die Gründe zu wiederholen, die von verschiedenen Seiten gegen die Theorie geltend gemacht wurden, dass alle Säuren Wasserstoffsäuren seien, dass das Hydrat der Salpetersäure eine Verbindung eines Radicales $NO6$ mit Wasserstoff sei, dass diese Wasserstoffverbindung beständiger sei, als die wasserfreie Salpetersäure $= NO_5$ und dabei die sonderbare Eigenschaft besitze, den Wasserstoff der Salzsäure, der so fest an Chlor gebunden ist, dem Chlor zu entziehen, u. s. w.

Dass ich die Formeln des Äthers, so wie der analogen Verbindungen nicht verdopple, geschieht einfach desswegen, weil eine solche Verdoppelung keine Nothwendigkeit ist. Äthyloxyd verbindet sich mit Wasser, wenn beide Körper sich im Abscheidungsmomente berühren, ebenso verbindet sich das Äthyloxyd mit Methyloxyd, oder Methyloxyd mit Amyloxyd, wenn beide Körper in *statu nascenti* zusammentreffen. $C_4\ H_5\ O + HO$ und $C_4\ H_5\ O + C_2\ H_3\ O$ sind zwei Körper, die auf ganz gleiche Weise entstehen. Weil Äthyloxyd und Methyloxyd zwei verschiedene Körper sind, vereinigen sie sich mit einander, ebenso Äthyloxyd und Wasser, eines dieser Oxyde ist mehr, das andere weniger elektropositiv als das Andere. Werden zwei Äquivalente Äthyloxyd oder Methyloxyd im *status nascens* sich berühren, so verbinden sie sich nicht miteinander, weil ein Äquivalent Äthyloxyd nicht elektropositiver oder elektronegativer sein kann, als ein anderes Äquivalent Äthyloxyd. Wäre das Äthyloxyd $C_8\ H_{10}\ O_2$ und Alkohol $C_4\ H_6\ O_2$, so ist nicht begreiflich, warum der Siedepunkt des Äthers nicht höher als der des Alkohols liegt, da doch $C_4\,H_6\,O_2 + C_4\,H_4 = C_8\,H_{10}\,O_8$ ist, und alle anderen Verbindungen die zu dieser Abtheilung gehören, ihren Siedepunkt so namhaft erhöhen, wenn ihre Zusammensetzung um $C_2\ H_2$, $C_4\ H_4$ u. s. w. zunimmt.

Ebenso ist es ganz überflüssig, die Formeln der wasserfreien Säuren zu verdoppeln, die wasserfreie Essigsäure $C_8\ H_6\ O_6$ zu schreiben. Es ist nicht einzusehen, welches Band das Atom $C_4\ H_3\ O_3$ an das zweite Atom $C_4\ H_3\ O_3$ binden soll. Würde die wasserfreie

Essigsäure in der That $C_4\ H_3\ O_3 + C_4\ H_3\ O_3$ sein, so müsste durch Einwirkung von Ammoniak, auf jedes Äquivalent Acetamid ein Äquivalent essigsaures Ammoniumoxyd gebildet werden. $C_4 H_3 O_3 + C_4 H_3 O_3 + 2 NH_3$ wäre gleich $C_4\ H_3\ O_2\ NH_2 + C_4\ H_3\ O_3\ NH_4\ O$. Dass dieses nicht geschieht, hat Gerhardt selbst gezeigt, und daraus ergibt sich, dass die wasserfreie Essigsäure nicht $C_4 H_3 O_3 + C_4 H_3 O_3$ ist, dass diese Annahme nicht nur überflüssig und unerklärlich, sondern auch falsch ist.

Nachdem ich mich über die gemachten Voraussetzungen gerechtfertigt zu haben glaube, will ich den Versuch machen, zu zeigen, dass nach der angenommenen Molecularanordnung in den als Beispiele aufgeführten organischen Substanzen sich die Zersetzungen, welche diese Körper unter bestimmten Einflüssen erleiden, ebenso wohl erklären lassen, als nach jeder anderen bisher gegebenen Vorstellung von ihrer Constitution. Ich werde zu zeigen bemüht sein, dass die hier gegebene Anschauungsweise einfacher ist, als jede andere.

Die Annahme, dass das Radical der Ameisensäure $C_2 HO_2$, das der Essigsäure u. s. w. zwei Äquivalente Sauerstoff enthalte und nur ein Äquivalent Sauerstoff ausserhalb des Radicals in diesen Säuren liege, stimmt nach meinem Dafürhalten, besser mit der einbasischen Natur dieser Säuren, als die Vorstellung, dass drei Äquivalente Sauerstoff ausserhalb des Radicals enthalten sind. Es ist hier als Grundsatz festgehalten, dass alle Säuren einbasisch sind, die ein Äquivalent, alle zweibasisch, die zwei Äquivalente und ebenso alle dreibasisch, die drei Äquivalente Sauerstoff ausserhalb des Radicals enthalten. Sehen wir das Äthyl als Methyl an, in dem ein Äquivalent Wasserstoff durch Methyl vertreten ist, so erklärt sich daraus von selbst die grosse Übereinstimmung beider Radicale in ihrem chemischen Charakter. Diese Ähnlichkeit wäre noch bei Methyl und Äthyl leichter ohne Annahme dieser Substitution zu erklären, aber bei Methyl und Amyl wäre sie in der That unbegreiflich. Im Methyl verhält sich der Kohlenstoff zum Wasserstoff wie $2:3 = 10:15$, im Amyl wie $10:11$, den Äquivalenten nach, und dennoch sind beide Radicale in ihrer chemischen Natur so völlig übereinstimmend. Wenn wir das Äthyl als Methyl ansehen, in welchem ein Äquivalent Wasserstoff durch Methyl vertreten ist, so erklärt sich sehr einfach die Bildung des Methyls bei der Elektrolyse. Wasser würde am negativen Pole, Wasserstoff- am positiven Pole Sauerstoffgas geben. Ist dagegen Essigsäure vorhanden, die

wenn das Äthyl $= C_2\left\{\begin{matrix} C_2 H_3 \\ H \\ H \end{matrix}\right.$ ist, $= C_2 \left\{\begin{matrix} C_2 H_3 \\ O \\ O \end{matrix}\right\} O + HO$ sein muss, so tritt der Sauerstoff mit $C_2 O_2$, O in Verbindung; es entsteht Kohlensäure, die zweibasisch ist, eben weil sie 2 Äquivalente Sauerstoff ausser dem Radicale enthält. Das dabei frei werdende Methyl entweicht als Gas, gemengt mit dem Wasserstoffe, der am negativen Pole frei wird. Würde das Methyl kein Gas oder in der Flüssigkeit sehr leicht in grosser Menge löslich sein, so würde viel davon in Methyloxyd und dieses in Ameisensäure übergehen. Dieser Oxydation entzieht sich das Methyl durch seine Gasgestalt. Bei der Elektrolyse der Valeriansäure, die sich ganz auf dieselbe einfache Weise erklärt, entsteht das Valyl, da dieses nicht so flüchtig ist, wie das Methylgas, so bleibt es der Einwirkung des Sauerstoffes ausgesetzt, es entsteht in Folge dessen Valyloxyd, u. s. w. — Kolbe hat schon darauf hingewiesen, dass die Entstehung des Cyanmethyl's aus essigsaurem Ammoniumoxyd und die Umwandlung des Cyanmethyls durch Alkalien und Wasser, in essigsaures Alkali, und Ammomiak nur dann begreiflich erscheine, wenn man das Methyl in der Essigsäure fertig gebildet, annehme. Wird die Ameisensäure $C_2 \left\{\begin{matrix} H \\ O \\ O \end{matrix}\right\} O + HO$ mit Überschuss von Kalk- oder Baryt-Hydrat erhitzt, so entsteht $C_2 O_2$, O_2 und 2 Äquivalente Wasserstoff werden entwickelt. Das eine Äquivalent des Wasserstoffes stammt aus dem Radical der Ameisensäure, das zweite Äquivalent von Zersetzung des Wassers her. Hätten zwei Äquivalente Wasserstoff Verwandtschaft zu einander, so würden sie sich verbinden, wenn sie im *status nascens* einander treffen, ein Körper aber hat zu sich selbst keine Verwandtschaft. Unter denselben Umständen, unter welchen die Ameisensäure ein Äquivalent Wasserstoff aus ihrem Radicale entwickelt, während ein Äquivalent Wasserstoff aus der Zersetzung von Wasser hervorgeht, liefert die Essigsäure Grubengas, oder Sumpfgas. Wenn wie die Formel der Essigsäure $=$ $C_2 \left\{\begin{matrix} C_2 H_3 \\ O \\ O \end{matrix}\right\} O + HO$ setzen, so muss die Formel des Grubengases $C_2 H_3 + H$ gesetzt, d. h. es muss als Methylwasserstoff angesehen werden, so wie der Chlorkohlenstoff in den es zuletzt bei Behandlung mit Chlor übergeht $C_2 Cl_3$, Cl zu schreiben ist.

Wird Alkohol mit Schwefelsäure behandelt, so entsteht ölbildendes Gas. Aus $C_2 \left\{\begin{matrix} C_2 H_3 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} O + H O$ entstehen $2HO$ und C_2, C_2

$H_3 + H$. Ich glaube, dass die Formel gerade hier, wo es Kolbe nicht gethan hat, in dieser Weise geschrieben werden muss. Zwei Äq. Kohlenstoff sind hier mit Methyl zusammengetreten, sie sind nicht mit derselben Festigkeit an die drei Äquivalente Wasserstoff gebunden wie die beiden andern Äquivalente Kohle. Durch blosse Temperaturserhöhung scheiden sie sich aus und es entsteht aus dem Carbomethylwasserstoff das Grubengas oder der Methylwasserstoff. Ich halte es für überflüssig alle Derivate des ölbildenden Gases hier aufzuzählen, da das Carbomethyl $C_2\,C_2\,H_3$ mit dem Vinyl $C_4\,H_3$ in seiner Zusammensetzung identisch ist, und alles vom Vinyl und seinen Verbindungen Gesagte von dem Carbomethyl ebenfalls gilt. Wenn wir die Constitution des Aldehyds durch die Formel $C_2 \left\{\begin{matrix} C_2\,H_3 \\ \square \\ \square \end{matrix}\right\}$ $O + HO$ ausdrücken, könnte man dieser Bezeichnungsweise den Vorwurf machen, dass wir eine Lücke, ein Nichts, als Bestandtheil eines Radicales aufführen. Diese Lücken aber, obwohl an sich nichts, sind dennoch nicht ohne Bedeutung. Platinschwamm wirkt kräftig bei der Verbindung verschiedener Körper, ein Stück Platin, massiv, ohne Poren, wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein auf dieselben Substanzen. Bimsstein wirkt zersetzend auf viele Substanzen bloss weil er porös ist, bei höherer Temperatur. Auch hier sind Lücken, die an und für sich nichts sind, wer wollte aber behaupten, dass ihr Vorhandensein ohne Bedeutung, ohne Folgen sei. Die Annahme dieser Lücken erklärt uns das sonst ganz unbegreifliche Streben des Aldehyds sich in isomere oder polymere Verbindungen umzusetzen, sein Bestreben, die Lücken durch Sauerstoff u. s. w. zu erfüllen, sie zeigen uns warum Alkohol und Essigsäure stabil, Aldehyd aber nicht stabil sind. Die Verbindung von Weidenbusch $C_4\,H_4\,S_2$ wirkt nicht wie Mercaptan auf gewisse Metalloxyde, obwohl es, der Zusammensetzung nach, Aldehyd ist, dessen Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist. Wir schreiben diese Verbindung aber $C_2 \left\{\begin{matrix} C_2\,H_3 \\ H \\ S \end{matrix}\right\} S$ während wir Aldehyd mit $C_2 \left\{\begin{matrix} C_2\,H_3 \\ \square \\ \square \end{matrix}\right\}$ $O + HO$ bezeichnen. Diese Ansicht gibt Rechenschaft davon, dass im Aldehyd ein Atom Wasser durch Metalloxyde ersetzt werden kann, dass die Schwefelverbindung aber sich nicht wie Mercaptan verhält, da sie kein SH ausser dem Radicale enthält. Ein Äquivalent Schwefel und ein Äquivalent Wasserstoff haben die Lücken des Aldehyds ausgefüllt, wie

Sauerstoff sie auszufüllen vermag, wenn er Aldehyd in Essigsäure überführt.

Nehmen wir im Bittermandelöl ein ganz ähnlich constituirtes Radical an, ein $C_2 \left\{\begin{matrix} C_{12} H_5 \\ \square \\ \square \end{matrix}\right\}$ so erklärt sich, die Begierde dieses Körpers durch Aufnahme von zwei Sauerstoff-Äquivalenten in Benzoësäure überzugehen, die Leichtigkeit, womit es in isomere oder polymere Verbindungen übergeht ohne Schwierigkeit. Wir können uns vorstellen, dass aus $C_2 \left\{\begin{matrix} C_{12} H_5 \\ \square \\ \square \end{matrix}\right\} O + HO$ ein Körper $C_2 \left\{\begin{matrix} C_{12} H_5 \\ O \\ O \end{matrix}\right\} H$ mit Leichtigkeit entsteht, der mit dem Bittermandelöl isomer ist, dass ferner in die Lücken Sauerstoff eintritt und Benzoësäure entsteht = $C_2 \left\{\begin{matrix} C_{12} H_5 \\ O \\ O \end{matrix}\right\} O + HO$, dass das Bittermandelöl Blausäure aufnimmt, die durch blosses Waschen nicht entfernt werden kann, (wohl aber durch Behandeln mit Eisenvitriol und Kalk) indem ein Körper von der Zusammensetzung $C_2 \left\{\begin{matrix} C_{12} H_5 \\ C_2 N \\ H \end{matrix}\right\} O + HO$ entsteht.

Wenn man Bittermandelöl mit Chlor behandelt, entsteht Chlorbenzoyl, es treten hier die zwei Äquivalente Sauerstoff ausserhalb des Radicals in die Lücken des Radicals ein, welches sich mit einem Äquivalent Chlor verbindet, während der Wasserstoff des Hydratwassers als Salzsäure entweicht. Dieses Chlorbenzoyl geht mit Leichtigkeit durch Berührung mit Wasser in Salzsäure und Benzoësäure über, aus der es durch fünffach Chlorphosphor regenerirt werden kann. $C_2 \left\{\begin{matrix} C_{12} H_5 \\ \square \\ \square \end{matrix}\right\} O + HO$ gibt mit $2Cl$ behandelt ClH und $C_2 \left\{\begin{matrix} C_{12} H_5 \\ O \\ O \end{matrix}\right\} Cl$. Durch die schönen Untersuchungen von Liebig und Wöhler über das Bittermandelöl sind wir mit einer Reihe Producten bekannt geworden, die das Radical $C_2 \left\{\begin{matrix} C_{12} H_5 \\ O \\ O \end{matrix}\right\}$ an Schwefel, Brom, Jod, Cyan u. s. w. gebunden enthalten. Ob das Chlorbenzol, das durch Behandeln des Bittermandelöles mit Chlorphosphor entsteht $C_2 \left\{\begin{matrix} C_{12} H_5 \\ \square \\ \square \end{matrix}\right\} Cl + ClH$ oder $C_2 \left\{\begin{matrix} C_{12} H_5 \\ H \\ Cl \end{matrix}\right\} Cl$ sei, lässt sich nicht bestimmen, da das Verhalten dieses Körpers, so wie des daraus entstehenden Sulfobenzols, zu wenig bekannt ist. Wenn die Lage der Atome im Bittermandelöl sich ändert in der Weise wie die bei-

folgenden Formeln zeigen, so entsteht Benzoïn. $C_2 \left\{\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ \square \\ \square \end{matrix}\right\} O + HO$ wird zu $C_2 \left\{\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ O \\ O \end{matrix}\right\} H$ = Benzoïn. Dass es blausäurehaltiges Bittermandelöl sein muss, erklärt sich daraus, dass $C_2 \left\{\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ C_2N \\ H \end{matrix}\right\} O + HO$ in Berührung mit Barytwasser, sein Cyan- und Wasserstoff-Äquivalent verliert und in demselben Momente, zwei Sauerstoff-Atome in die freiwerdenden Lücken eintreten. Wird $C_2 \left\{\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ O \\ O \end{matrix}\right\} H$ mit Chlor oder Salpetersäure behandelt, so entsteht Benzoyl = $C_2 \left\{\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ O \\ O \end{matrix}\right\}$, mit Wasser bei Gegenwart von Kali in Berührung, zersetzt das Benzoyl das Wasser, wie andere elektronegative Körper, z. B. Chlor, es entsteht $C_2 \left\{\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ O \\ O \end{matrix}\right\} H$ und $C_2 \left\{\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ O \\ O \end{matrix}\right\} O$. die mitsammen vereinigt bleiben und so die wasserfreie Benzilsäure darstellen, die ein Äquivalent Wasser aufnimmt und zu Benzilsäure-Hydrat wird = $C_{28}H_{11}O_5 + HO$. Diese Säure enthält ein Äquivalent Sauerstoff ausserhalb des Radicals und ist dem zufolge einbasisch, wie das Verhalten gegen fünffach Chlorphosphor zeigt, der sie in Benzilchlorür = $C_{28}H_{11}O_4Cl$ umwandelt das mit Wasser in Salzsäure und Benzilsäure zerfällt. Eine ganz ähnliche Säure der Art ist die Mandelsäure, die sich aus blausäurehaltigem Bittermandelöle bildet. Wird das blausäurehaltige Bittermandelöl $C_2 \left\{\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ C_2N \\ H \end{matrix}\right\} O + HO$ mit Salzsäure behandelt, so setzt sich die Blausäure, deren Elemente, Cyan und Wasserstoff, die Lücken im Radical des Bittermandelöles ausfüllen, mit Wasser in Ammoniak um, das an die Salzsäure tritt, und zu Chlorammonium wird, und in Ameisensäure, die mit dem Benzoylwasserstoff vereinigt bleibt, der sich bildet, indem die 2 Äquivalente Sauerstoff, die im Bittermandelöl ausserhalb des Radicals liegen, in die zwei Lücken des Radicals in dem Momente treten, wo diese durch Austreten des Cyan- und Wasserstoff-Äquivalentes frei werden.

Unter denselben Bedingungen, unter welchen die Ameisensäure zwei Äquivalente Wasserstoff liefert und die Essigsäure Grubengas oder Methylwasserstoff, gibt die Benzoësäure das Phenol oder Benzol, das dieser Entstehung nach das Hydrur des Phenyls sein muss. $C_2 \left\{\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ O \\ O \end{matrix}\right\} O + HO = C_2O_2, O_2$ und $C_{12}H_5, H$.

In Beziehung der Verbindungen der Propylreihe, ferner des Allyloxydes, des Acroleïn und der Acrylsäure habe ich Folgendes zu bemerken. Das Allyloxyd hat die Formel des Aldehyds der Propionsäure, im wasserfreien Zustande gedacht. Wie die zwei neben einander stehenden Formeln zeigen, ist die Anordnung der Molecule in diesen beiden Körpern verschieden, auch abgesehen von dem Äquivalente Wasser, was den Aldehyden als Hydratwasser zukommt. In dem Propylaldehyd wird den übrigen bis jetzt betrachteten Aldehyden analog die Zusammensetzung folgende sein: $C_2\left\{\begin{matrix} C_2\left\{\begin{matrix} C_2H_3 \\ H \\ H \end{matrix}\right. \\ \square \\ \square \end{matrix}\right\} O + HO.$ Im Allyloxyd dagegen. wird die Anordnung folgender Formel entsprechen: $C_2\left\{\begin{matrix} C_2\left\{\begin{matrix} C_2H_3 \\ \square \\ \square \end{matrix}\right. \\ H \\ H \end{matrix}\right\} O.$ Das Allyloxyd ist ein Körper, der mit dem Äther seiner Natur nach in eine Reihe gehört. Wir kennen ein Schwefelallyl, ein Schwefelcyanallyl (Wertheim) so wie wir ein Schwefeläthyl und so weiter kennen. Das Allyloxyd nimmt rasch Sauerstoff auf, es weicht in Betreff seiner Unveränderlichkeit von dem Äthyloxyd ab. Der Grund davon sind die zwei Atomlücken im Allyl. Diese beiden Lücken sind auch nothwendig im Knoblauchöl und im Senföl enthalten, die sich ebenfalls an der Luft leicht verändern. Die Oxydationsproducte, welche das Senföl und Knoblauchöl geben, sprechen ebenfalls für diese Constitution des Allyls. Beide Öle geben mit Salpetersäure oder Chromsäure behandelt, Essigsäure und Ameisensäure (Hlasiwetz). In dem Allyl $= C_2\left\{\begin{matrix} C_2\left\{\begin{matrix} C_2H_3 \\ \square \\ \square \end{matrix}\right. \\ H \\ H \end{matrix}\right\}$ haben wir das Radical des Aldehyds fertig gebildet erhalten $= C_2\left\{\begin{matrix} C_2H_3 \\ \square \\ \square \end{matrix}\right\}$. Tritt ein Äquivalent Wasserstoff an die Stelle von diesem Radicale in das Allyl ein, während der Sauerstoff des Wassers an das Aldehydradical tritt, so entsteht das Radical: $C_2\left\{\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right.$ oder Methyl, welches durch Oxydation Ameisensäure liefert, wie der Aldehyd Essigsäure.

Denken wir uns die zwei Lücken des Allyls im Allyloxyde durch Sauerstoff ausgefüllt, so entsteht $C_2\left\{\begin{matrix} C_2\left\{\begin{matrix} C_2H_3 \\ O \\ O \end{matrix}\right. \\ H \\ H \end{matrix}\right\} O = C_6H_5O_3$, ein Körper, der dieselbe Anzahl Äquivalente Kohle, Wasserstoff und

Sauerstoff enthält, wie die Propionsäure, aber dennoch keine Propionsäure sein kann, welche der Formel $C_2 \left\{\begin{matrix} C_2 \left\{\begin{matrix} C_2 H_3 \\ H \\ H \end{matrix}\right. \\ O \\ O \end{matrix}\right\} O + HO$ zusammengesetzt ist. — Dass ich das Allyloxyd als den Äther der Acrylsäure mit dieser und dem Acroleïn in eine Reihe vereinigt habe, finde ich theils durch die Ähnlichkeit in vielen Eigenschaften der Allylverbindungen und des Acroleïn, theils durch die Gleichheit der Zersetzungsproducte aller dieser Körper begründet. Die unendliche Wandelbarkeit des Acroleïn, die aus der Untersuchung Redtenbacher's ersichtlich ist, deutet das Vorhandensein von vielen Atomlücken an. Nach der Formel des Allyloxydes müssen im Acroleïn vier Atomlücken enthalten sein. Nimmt das Acroleïn zwei Äquivalente Sauerstoff in zwei Lücken auf, so entsteht die Acrylsäure, die aber noch zwei Atomlücken enthält und desshalb nicht die Stabilität der Ameisensäure und Essigsäure besitzt, in welche sie so leicht zerfällt. Schreiben wir die Acrylsäure $= C_2 \left\{\begin{matrix} C_2 \left\{\begin{matrix} C_2 H_3 \\ \square \\ \square \end{matrix}\right. \\ O \\ O \end{matrix}\right\} O + HO$, so ergibt sich der Grund des leichten Zerfallens in Essigsäure und Ameisensäure. Gibt ein Äquivalent Wasser seinen Sauerstoff an das Radical $C_2 \left\{\begin{matrix} C_2 H_3 \\ \square \\ \square \end{matrix}\right\}$ ab, so entsteht Aldehyd, während durch Substitution des ausgetretenen Aldehydradicals durch Wasserstoff $C_2 \left\{\begin{matrix} H \\ O \\ O \end{matrix}\right\} O + HO$ oder Ameisensäure gebildet werden muss. Es wird dadurch sehr wahrscheinlich, dass das Glycerin durch die Formel $C_2 \left\{\begin{matrix} C_2 \left\{\begin{matrix} C_2 H_3 \\ O \\ O \end{matrix}\right. \\ H \\ H \end{matrix}\right\}$ $O + 3HO$ ausgedrückt werden muss. Wenn Substanzen, die zum Wasser grosse Verwandtschaft besitzen, mit diesem Körper in Berührung kommen, oder derselbe erhitzt wird, wodurch die Verwandtschaft des Wasserstoffes zum Sauerstoff gesteigert wird, so entsteht Acroleïn, in dem die zwei Äquivalente Wasserstoff innerhalb des Radicals sich mit zwei Äquivalenten Sauerstoff innerhalb des Radicals zu Wasser verbinden und austreten, ebenso wie zwei Äquivalente Wasser, welche ausserhalb des Radicals liegen. Dadurch entstehen, da dieser Sauerstoff und Wasserstoff durch Nichts ersetzt wird, die vier Lücken im Radical des Acroleïn. Diese Constitution des Glycerin scheint seinen Übergang in Propionsäure durch Hefe begreiflich zu machen; wenn die

zwei Wasserstoff-Äquivalente im Radicale gegen die zwei im Radicale befindlichen Sauerstoff-Äquivalente ihren Platz wechseln, so entsteht das Radical der Propionsäure. $C_2 \left\{ \begin{matrix} C_2 \left\{ \begin{matrix} C_2 H_3 \\ O \\ O \end{matrix} \right. \\ H \\ H \end{matrix} \right\}$ ist das Radical des Glycerin, $C_2 \left\{ \begin{matrix} C_2 \left\{ \begin{matrix} C_2 H_3 \\ H \\ H \end{matrix} \right. \\ O \\ O \end{matrix} \right\}$ ist das Radical der Propionsäure. Das Glyceril ist Methyl, in dem ein Äquivalent Wasserstoff durch Acetyl ersetzt ist, die Propionsäure enthält im Propyl ein Radical, das Formyl ist, in dem ein Äquivalent Wasserstoff durch Äthyl ersetzt erscheint.

Ich halte es für überflüssig über die Butyl- und Valyl-Verbindungen ein Wort hier zu sagen, da sie ganz analog den Acetylverbindungen, und Äthylverbindungen, oder den Methyl- und Formylverbindungen behandelt sind.

Ganz analog dem Valyl sehen wir das Cinnagenil gebildet, wie ein Blick auf die Formeln dieser Körper zeigt. Ein Äquivalent Wasserstoff ist durch das Radical des Bittermandelöles im Cinnagenyl ersetzt, durch ein Äquivalent Methyl im Valyl. Im Übrigen findet dieselbe Beziehung zwischen Styron, Zimmtöl und Zimmtsäure Statt, wie zwischen Alkohol, Aldehyd und Essigsäure. Aus der gegebenen Anordnung der Molecule sehen wir, dass mit Leichtigkeit aus Zimmtöl, Styron oder Zimmtsäure, Bittermandelöl oder Benzoësäure entstehen kann. Wenn ein Äquivalent Wasser zerlegt wird und ein Äquivalent Sauerstoff an das Radical $C_2 \left\{ \begin{matrix} C_{12} H_5 \\ \square \\ \square \end{matrix} \right\}$ tritt, während dieses durch ein Äquivalent Wasserstoff ersetzt wird, so haben wir aus $C_2 \left\{ \begin{matrix} C_2 \left\{ \begin{matrix} C_2 \left\{ \begin{matrix} C_{12} H_5 \\ \square \\ \square \end{matrix} \right. \\ H \\ H \end{matrix} \right. \\ O \\ O \end{matrix} \right\}$ $O + HO$, einerseits $C_2 \left\{ \begin{matrix} C_2 \left\{ \begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix} \right. \\ O \\ O \end{matrix} \right\}$ $O + HO$ oder Essigsäure und anderseits $C_2 \left\{ \begin{matrix} C_{12} H_5 \\ \square \\ \square \end{matrix} \right\}$ O oder das Oxyd, dessen Hydrat Bittermandelöl ist, das durch Aufnahme von $2O$ in $C_2 \left\{ \begin{matrix} C_{12} H_5 \\ O \\ O \end{matrix} \right\}$ O oder Benzoësäure übergeht.

Dass die Angelicasäure zur Valeriansäure in naher Beziehung stehe, ist schon durch das gleichzeitige Vorkommen beider Säuren in einer Pflanze wahrscheinlich. Durch die beiden Formeln, die in

der Tabelle für diese Säuren gegeben wurden, ist dieser Zusammenhang ersichtlich gemacht. An der Stelle des letzten Äquivalentes methylirten Methyls in der Valeriansäure ist in der Angelicasäure das lückenenthaltende Radical des Essigsäure-Aldehyds $C_2 \left\{ \begin{matrix} C_2 H_3 \\ \square \\ \square \end{matrix} \right\}$ eingetreten. Es erklärt sich aus dieser Gruppirung, warum die Angelicasäure durch Behandlung mit Kalihydrat in der Wärme in Propionsäure und Essigsäure zerfällt.

Bei dem Cuminol und der Cuminsäure will ich nur darauf aufmerksam machen, dass sie das Radical des Äthers und Alkohols der Benzoësäure enthalten, dessen Oxyd und Oxydhydrat bis jetzt im isolirten Zustande noch unbekannt sind. Es muss den hier gegebenen Grundsätzen zufolge, seine Atome der Formel $C_2 \left\{ \begin{matrix} C_{12} H_5 \\ H \\ H \end{matrix} \right\}$ entsprechend, gruppirt enthalten. Die Cuminsäure wird, wie die Angelicasäure behandelt, wahrscheinlich Propionsäure und Benzoësäure liefern, da das Radical $C_2 \left\{ \begin{matrix} C_{12} H_5 \\ H \\ H \end{matrix} \right\}$ in $C_2 \left\{ \begin{matrix} C_{12} H_5 \\ O \\ O \end{matrix} \right\}$ bei dieser Behandlung übergehen dürfte. Nebenbei gesagt, ergibt sich aus der für die fetten Säuren angenommenen Constitution, wie es kommt, dass aus jeder höher zusammengesetzten fetten Säure die niederer zusammengesetzten durch Oxydation entstehen können.

Nachdem ich hier eine Anzahl von Verbindungen besprochen habe, welche alle Methyl oder ein davon abgeleitetes Radical enthalten, gehe ich auf eine Reihe Stoffe über, die auch vom Methyl abgeleitete Radicale anderer Art enthalten. Die bis jetzt besprochenen Substanzen enthielten Radicale, welche vom Methyl aus entstehen, indem der Wasserstoff des Methyls durch Sauerstoff oder andere Kohlenwasserstoffe, z. B. Phenyl, ersetzt wird, oder indem der Wasserstoff ohne Substitution austritt, gewisse Lücken enthalten, die durch einfache Körper oder Radicale ausgefüllt werden können.

Ich gehe jetzt in der Tabelle II auf Körper über, die alle aus dem methylirten Methyl oder Äthyl $C_2 \left\{ \begin{matrix} C_2 H_3 \\ H \\ H \end{matrix} \right\}$ abstammen, die gebildet werden, indem Chlor, Brom, Jod, Schwefel und so weiter an die Stelle von Wasserstoff eintreten. Am Schlusse der Tabelle will ich einige Bemerkungen über diese Körper hinzufügen. Die Ansicht über ihre Constitution ist aus der Bezeichnungsweise ersichtlich.

Tabelle II.

$C_2\left\{\begin{matrix}C_2\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right.\\H\\H\end{matrix}\right\}O = C_4H_5O$. Äthyloxyd.

$C_2\left\{\begin{matrix}C_2\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right.\\H\\H\end{matrix}\right\}O + HO = C_4H_6O_2$. Alkohol.

$C_2\left\{\begin{matrix}C_2\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right.\\H\\H\end{matrix}\right\}Cl = C_4H_5Cl$. Chloräthyl.

$C_2\left\{\begin{matrix}C_2\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right.\\H\\H\end{matrix}\right\}S = C_4H_5S$. Schwefeläthyl.

$C_2\left\{\begin{matrix}C_2\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right.\\H\\H\end{matrix}\right\}S + HS = C_4H_6S_2$. Mercaptan.

$C_2\left\{\begin{matrix}C_2\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right.\\H\\Cl\end{matrix}\right\}O = C_4H_4ClO$. Halbchloräther.

$C_2\left\{\begin{matrix}C_2\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right.\\H\\Cl\end{matrix}\right\}Cl = C_4H_4Cl_2$. Aldehydchlorid.

$C_2\left\{\begin{matrix}C_2\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right.\\Cl\\Cl\end{matrix}\right\}O = C_4H_3Cl_2O$. Éther chloruré.

$C_2\left\{\begin{matrix}C_2\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right.\\Cl\\Cl\end{matrix}\right\}Cl = C_4H_3Cl_3$. Éther hydrochlorique bichloruré.

$C_2\left\{\begin{matrix}C_2\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right.\\Cl\\S\end{matrix}\right\}O = C_4H_3ClSO$. Éther chlorosulfuré.

$C_2\left\{\begin{matrix}C_2\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right.\\S\\S\end{matrix}\right\}O = C_4H_3S_2O$. Éther sulfuré.

$C_2\left\{\begin{matrix}C_2\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right.\\O\\O\end{matrix}\right\}O = C_4H_3O_3$. Wasserfreie Essigsäure.

$C_2\left\{\begin{matrix}C_2\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right.\\O\\O\end{matrix}\right\}O + HO = C_4H_4O_4$. Essigsäurehydrat.

$C_2\left\{\begin{matrix}C_2\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right.\\O\\O\end{matrix}\right\}Cl = C_4H_3O_2Cl$. Chloracetyl von Gerhardt.

$C_2\left\{\begin{matrix}C_2\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right.\\\square\\\square\end{matrix}\right\}O + HO = C_4H_4\square_2O_2$. Aldehyd.

$C_2\left\{\begin{matrix}C_2\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right.\\H\\S\end{matrix}\right\}S = C_4H_4S_2$. Schwefelaldehyd von Weidenbusch.

Tabelle II.

$C_2 \left\{ \begin{matrix} C_2 \left\{ \begin{matrix} H \\ H \\ Cl \end{matrix} \right. \\ Cl \\ Cl \end{matrix} \right\} Cl = C_4 H_2 Cl_4$. Éther hydrochlorique trichloruré.

$C_2 \left\{ \begin{matrix} C_2 \left\{ \begin{matrix} H \\ H \\ Cl \end{matrix} \right. \\ O \\ O \end{matrix} \right\} O + HO = C_4 H_3 Cl O_4$. Chloracetyls von Léblanc.

$C_2 \left\{ \begin{matrix} C_2 \left\{ \begin{matrix} H \\ Cl \\ Cl \end{matrix} \right. \\ Cl \\ Cl \end{matrix} \right\} Cl = C_4 H Cl_5$. Éther hydrochlorique quadrichloruré.

$C_2 \left\{ \begin{matrix} C_2 \left\{ \begin{matrix} H \\ Cl \\ Cl \end{matrix} \right. \\ Cl \\ Cl \end{matrix} \right\} S = C_4 H Cl_4 S$. Éther hydrosulfurquadrichloruré.

$C_2 \left\{ \begin{matrix} C_2 \left\{ \begin{matrix} Cl \\ Cl \\ Cl \end{matrix} \right. \\ Cl \\ Cl \end{matrix} \right\} O = C_4 Cl_5 O$. Chloroxéthose-Chlorid.

$C_2 \left\{ \begin{matrix} C_2 \} \begin{matrix} Cl \\ Cl \\ Cl \end{matrix} \\ O \\ O \end{matrix} \right\} O + HO = C_4 Cl_3 H O_4$. Chloressigsäure von Dumas.

$C_2 \left\{ \begin{matrix} C_2 \left\{ \begin{matrix} Cl \\ Cl \\ Cl \end{matrix} \right. \\ Cl \\ Cl \end{matrix} \right\} Cl = C_4 Cl_6$. Anderthalb-Chlorkohlenstoff (?).

$C_2 \left\{ \begin{matrix} C_2 \left\{ \begin{matrix} Cl \\ Cl \\ Cl \end{matrix} \right. \\ Br \\ Br \end{matrix} \right\} O = C_4 Cl_3 Br_2 O$. Chloroxéthosebromid.

$C_2 \left\{ \begin{matrix} C_2 \left\{ \begin{matrix} Cl \\ Cl \\ Cl \end{matrix} \right. \\ Cl \\ O \end{matrix} \right\} O = C_4 Cl_4 O_2$. Chloraldehyd.

$C_2 \left\{ \begin{matrix} C_2 \left\{ \begin{matrix} Cl \\ Cl \\ Cl \end{matrix} \right. \\ \square \\ \square \end{matrix} \right\} O = C_4 Cl_3 \square_2 O$. Chloroxéthose.

$C_2 \left\{ \begin{matrix} C_2 \left\{ \begin{matrix} Cl \\ Cl \\ Cl \end{matrix} \right. \\ \square \\ \square \end{matrix} \right\} O + HO = C_4 Cl_3 H O_2$. Chloral.

$C_2 \left\{ \begin{matrix} C_2 \left\{ \begin{matrix} Cl \\ Cl \\ Cl \end{matrix} \right. \\ \square \\ \square \end{matrix} \right\} Cl = C_4 Cl_4$. Kohlenchlorür.

Vor allem Andern will ich bemerken, dass es nach der hier aufgestellten Ansicht über die Constitution dieser Körper, ein Streit ohne Sinn ist, wenn man Gründe für oder gegen die Ansicht aufzubringen sich bemüht, ob der Perchloräther oder Chloroxéthosechlorid den Äthyl- oder Acetylverbindungen zugehört. Das Radical $C_2 \begin{Bmatrix} C_2\,Cl_3 \\ Cl \\ Cl \end{Bmatrix}$ gehört weder den Äthyl- noch der Acetyl-Verbindungen an; denn die Äthylverbindungen enthalten das Radical $C_2 \begin{Bmatrix} C_2\,H_3 \\ H \\ H \end{Bmatrix}$ und die Acetylverbindungen das Radical $C_2 \begin{Bmatrix} C_2\,H_3 \\ O \\ O \end{Bmatrix}$. Das Acetyl ist ein Äthyl, in dem zwei Sauerstoff-Äquivalente an die Stelle der zwei Wasserstoff-Äquivalente eingetreten sind. Ebenso gut können, wie der *Éther sulfuré* und *chlorosulfuré* zeigen, ein Chlor- und ein Schwefel-, oder zwei Schwefel-Äquivalente an die Stelle der zwei Wasserstoff-Äquivalente treten. Diese Verbindungen als Acetylverbindungen ansehen, weil durch Kalilauge das Chlor oder der Schwefel herausgenommen und durch Sauerstoff ersetzt werden kann, hat zur nothwendigen Folge, dass der Alkohol und Äther auch Acetylverbindungen sind; denn aus diesen kann auch der Wasserstoff herausgenommen und durch Sauerstoff ersetzt werden, wodurch sogar Essigsäure entsteht, ebenfalls durch Kalihydrat bei höherer Temperatur, wie Dumas und Stass gezeigt haben. So gut wir aus dem Äthyl zwei Wasserstoff-Äquivalente herausnehmen können, ohne sie zu ersetzen, wo das lückenhafte Radicale des Aldehyds entsteht, ebenso können wir zwei entsprechende Chloräquivalente aus dem Perchloräther nehmen ohne sie zu ersetzen, wodurch Chloroxethose entsteht. Dass wir diese zwei Chloräquivalente durch Schwefelkalium entfernen müssen, während wir den Wasserstoff aus dem Alkohol durch Sauerstoff oxydirender Mischungen wegnehmen müssen, kann wohl keinen Beweis für die ungleiche Constitution abgeben zwischen Äther und Perchloräther, sondern höchstens als ein Beispiel mehr angesehen werden, dass sich Chlor anders verhält wie Wasserstoff. Ich habe den Körpern keine neuen Namen gegeben, sondern die belassen, welche sie meist von ihren Entdeckern erhielten, oder mit denen sie am gewöhnlichsten bezeichnet werden, es ist jedoch ersichtlich, dass es nicht schwer ist eine Nomenclatur zu geben, die es gestattet, durch den Namen die Zusammensetzung des Radicals und die Verbindung desselben zugleich auszudrücken.

Ich habe in der Tabelle II den Aldehyd, das Chloral, Chloroxethose und das Kohlenchlorur durch die Formeln $C_2 \left\{ \begin{matrix} C_2 H_3 \\ \square \\ \square \end{matrix} \right\} O + HO$, $C_2 \left\{ \begin{matrix} C_2 Cl_3 \\ \square \\ \square \end{matrix} \right\} O + HO$, $C_2 \left\{ \begin{matrix} C_2 Cl_3 \\ \square \\ \square \end{matrix} \right\} O$ und $C_2 \left\{ \begin{matrix} C_2 Cl_3 \\ \square \\ \square \end{matrix} \right\} Cl$ ausgedrückt, also Lücken in den Radicalen dieser Verbindungen angenommen. Da über den Aldehyd schon früher bei Tabelle I ausführlicher die Rede war, so übergehe ich ihn hier mit Stillschweigen. Dass dem Chloral eine dem Aldehyd entsprechende Moleculáranordnung beigelegt wird, bedarf wohl keiner Rechtfertigung. Das Chloral besitzt dieselbe Neigung in eine isomere Verbindung überzugehen, wie der Aldehyd. Das Zerfallen des Chlorals in Ameisensäure und Chloroform erklärt sich nach der hier angenommenen Constitution desselben, ebenso einfach wie nach jeder andern Vorstellung, die über seine Zusammensetzung bis jetzt gegeben wurde. Werden zwei Äquivalente Wasser zersetzt, so werden die zwei Lücken des Chlorals durch zwei Äquivalente Sauerstoff erfüllt, ein Äquivalent Wasserstoff tritt an die Stelle von $C_2 Cl_3$ in die Verbindung ein, dadurch entsteht $C_2 \left\{ \begin{matrix} H \\ O \\ O \end{matrix} \right\} O + HO$ oder Ameisensäure, das ausgetretene Äquivalent $C_2\ Cl_3$ tritt mit dem zweiten Äquivalent Wasserstoff in Wechselwirkung, aus $C_2 \left\{ \begin{matrix} Cl \\ Cl \\ Cl \end{matrix} \right.$ und H entsteht $C_2 \left\{ \begin{matrix} H \\ Cl \\ Cl \end{matrix} \right\} Cl$ oder Chloroform. Dass in $C_2\ Cl_3$ oder Methyl, dessen drei Äquivalente Wasserstoff durch Chlor ersetzt sind, eine Substitution des Chlors gegen Wasserstoff stattfindet, wird nicht auffallend erscheinen, wenn man sich der Versuche von Kolbe erinnert, der alle 3 Cl in $C_2\ Cl_3$ durch Wasserstoff ersetzte. Dass die Chloroxethose $= C_2 \left\{ \begin{matrix} C_2 Cl_3 \\ \square \\ \square \end{matrix} \right\} O$ ist, zeigt ihre Entstehung aus dem Perchloräther an, wenn diesem zwei Äquivalente Chlor entzogen werden, die innerhalb des Radicals liegen, ohne dass etwas an ihre Stelle gesetzt wird. Die zwei Lücken sind durch Brom u. s. w. direct ausfüllbar, wie der Entdecker dieser Stoffe gezeigt hat. Weiter sprechen die Beziehungen zur Chloressigsäure für diese Constitution. Die Lücken im Kohlenchlorur $C_2 \left\{ \begin{matrix} Cl_2\ Cl_3 \\ \square \\ \square \end{matrix} \right\} Cl$ geben sich durch sein Verhalten gegen Wasser und Chlor unter Einwirkung des Lichtes zu erkennen, ein Äquivalent Wasser und ein Äquivalent Kohlenchlorür

geben $C_2 \left\{\begin{matrix} C_2\,Cl_3 \\ \square \\ \square \end{matrix}\right\} O$ und HCl. Da durch $2Cl$ aus $2\,HO$, zwei Äquivalente Sauerstoff frei werden, unter gleichzeitiger Bildung von zwei Äquivalenten Salzsäure, so treten diese zwei Sauerstoff-Äquivalente direct in die Lücken ein und erzeugen $C_2 \left\{\begin{matrix} C_2\,Cl_3 \\ O \\ O \end{matrix}\right\} O$ oder die Perchloressigsäure. Dass durch $2\,Cl$ das Kohlenchlorur ebenfalls seine Lücken ausfüllen könne und dadurch zu Anderthalbchlorkohlenstoff $C_2 \left\{\begin{matrix} C_2\,Cl_3 \\ Cl \\ Cl \end{matrix}\right\} Cl$ werden, versteht sich von selbst. Es ist ganz gewiss, dass dieser Anderthalbchlorkohlenstoff $= C_4\,Cl_6$ verschieden sein muss von $C_2\,Cl_3$ oder dem Methyl, dessen Wasserstoff durch Chlor gänzlich ersetzt ist.

Ich werde in einer zweiten Abhandlung auf die Cyanverbindungen und ihr Verhältniss zum Methyl ausführlicher zurückkommen, so wie auf das Radical $C_2\,O_2$, von dem eine Reihe zweibasischer Säuren sich ableitet, von der ich hier nur die Kohlensäure $C_2\,O_2 + O_2$ und die Bernsteinsäure erwähne, die Kohlensäure ist, deren zwei Äquivalente Sauerstoff im Radical durch zwei elektronegative Radicale das Formyl und Acetyl ersetzt sind. $C_2 \left\{\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\right\}\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}$ = Kohlensäure

$$C_2 \left\{\begin{matrix} C_2 \left\{\begin{matrix} H \\ O \\ O \end{matrix}\right. & O + HO \\ & \\ C_2 \left\{\begin{matrix} C_2\,H_3 \\ O \\ O \end{matrix}\right. & O + HO \end{matrix}\right. = \text{Bernsteinsäure} = C_8\,H_4\,O_4, O_2 + 2HO.$$

Ich werde in dieser zweiten Abtheilung auf die Salicylreihe, die Meconsäure u. s. w. wie auch auf die Kohlenwasserstoffe $n\,(C_5\,H_4)$ ausführlich zu sprechen kommen, so wie auf mehrere andere Stoffe, welche eine Anzahl von Atomlücken enthalten.
